

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09148 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 11/00, C08F 4/69, 10/00 (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07103 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 592.4 2. August 1999 (02.08.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ELENAC GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHOPF, Markus [DE/DE]; Albert-Blank-Strasse 38, 65931 Frankfurt (DE). SUNDERMEYER, Joerg [DE/DE]; An den Steinbrüchen 7, 35041 Marburg-Michelbach (DE). KIEPKE, Jennifer [DE/DE]; Marktgasse 18, 35037 Marburg (DE). RU-FANOV, Konstantin A. [RU/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 14-16, 51379 Leverkusen (DE). HEITZ, Walter [DE/DE]; Am Schmidtborn 5, 35274 Kirchhain (DE). PEUCKER, Uwe [DE/DE]; Espenhausen 23, 35091 Cölbe (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/09148 A1

(54) Title: IMIDOCHROME COMPOUNDS CONTAINED IN CATALYST SYSTEMS FOR OLEFIN POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: IMIDOCHROMVERBINDUNGEN IN KATALYSATORSYSTEMEN FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to catalyst system containing at least one imidochrome compound and at least one activation compound. This invention also relates to imidochrome compounds, to a method for olefin polymerisation and to methods for producing said imidochrome compounds.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme, enthaltend mindestens eine Imidochromverbindung und mindestens eine Aktivatorverbindung, Imidochromverbindungen, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren zur Herstellung von Imidochromverbindungen.

Imidochromverbindungen in Katalysatorsystemen für die Olefinpolymerisation

5 Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorsysteme, die Imidochromverbindungen enthalten, neue Imidochromkomplexe, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren
10 zur Herstellung von Imidochromkomplexen.

- Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology",
15 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i.a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber läßt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853),
20 Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einen anorganischen, oxidischen Träger aufzogen ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.
- 25 Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüsts sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymere einfach
30 verändert werden können.

- Die Darstellung von Bis(tert.butylimido)bis(trimethylsiloxy)chrom durch Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit Tert. butyl(tri-
35 methylsilyl)amin wurde von W. Nugent et al. in Inorg. Chem. 1980, 19, 777-779 beschrieben. Diaryl-Derivate dieser Verbindung Bis(tert.butylimido)di(aryl)chrom wurden von G. Wilkinson et al. in J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1988, 53-60 dargestellt. Die entsprechenden Dialkyl-Komplexe wurden erstmals von C. Schaverien et
40 al. beschrieben (Organomet. 9 (1990), 774-782). Sie konnten auch eine Monoimidochromverbindung Tert.butylimido(oxo)chromdichlorid durch Umsetzung von Tert.butylimido-bis(trimethylsilano-lato)oxochrom mit Phosphorpentachlorid isolieren (W. Nugent, Inorg. Chem. 1983, 22, 965-969).

- EP-A-641804 beschreibt die Verwendung von Bis(alkylimido)- und Bis(arylimido)chrom(VI) Komplexen zur Polymerisation von Olefinen. In EP-A-816384 werden diese Bis(imido)chrom(VI) Komplexe auf Polyaminostyrol geträgert zur Polymerisation von
- 5 Ethylen und Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen verwendet. Die Darstellung der Bis(arylimido)chromdichloride ist hierbei ein dreistufiger Syntheseweg, da die Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-Trimethylsilylanilinen nicht zu Bis(arylimido)chromdichlorid führt.
- 10 G. Wilkinson et al. konnten Tert.butylimidochrom(V)trichlorid und dessen Donor-koordinierte Derivate darstellen (J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061).
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, neue Katalysatorsysteme zu finden, die sich einfach modifizieren lassen und zur Polymerisation von α -Olefinen geeignet sind.
- Weiterhin bestand die Aufgabe darin, einen verbesserten Syntheseweg zur Darstellung von Bis(imido)chrom(VI)verbindungen zu finden.
- 20 Demgemäß wurden Katalysatorsysteme gefunden, enthaltend
- 25 (A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:
- (a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:
- 30
- | | |
|-------------------------------|---|
| <p>35</p> <p>40</p> <p>45</p> | <p>R^1 C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{20}-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3,</p> <p>R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3, $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4,</p> <p>R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20}-Alkyl, C_2-C_{20}-Alkenyl, C_6-C_{20}-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,</p> |
|-------------------------------|---|

3

- (b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

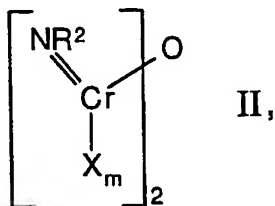
und

10

- (C) gegebenenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

Weiterhin wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel II,

20

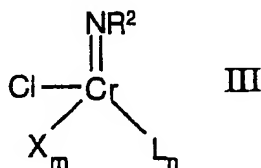


gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
30 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen
35 können,
 m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X .

Auch wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel III

40



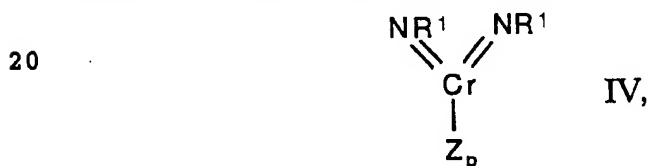
45

gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

4

- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$,
 SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat,
5 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl,
 C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
10 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-
schen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen
können,
 m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X
 L neutraler Donor,
15 n 0 bis 3.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imido-
chromverbindung der allgemeinen Formel IV gefunden,



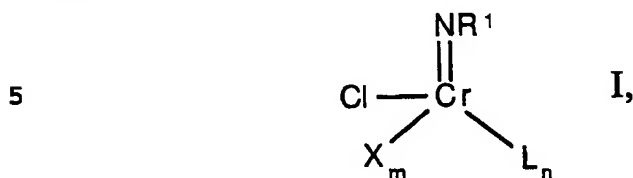
25 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
30 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 Z unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl,
 C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod,
 NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat,
35 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 R^3, R^5, R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl,
 C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
40 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-
schen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tra-
gen können,
 p 1 für dianionische Z , 2 für monoanionische Z ,

45 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit
einer N-Sulfinylverbindung R^1 -NSO umsetzt.

5

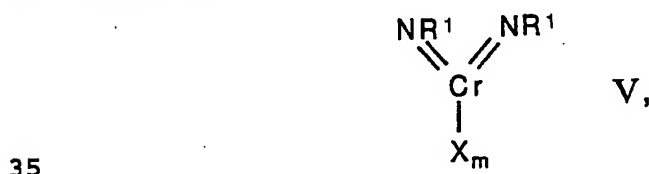
Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochrom-
verbindung der allgemeinen Formel I gefunden



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 15 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$ unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl,
 20 C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
 und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-
 schen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tra-
 gen können,
 25 L neutraler Donor,
 n 0 bis 3,
 m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der
 30 allgemeinen Formel V



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 40 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 45 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

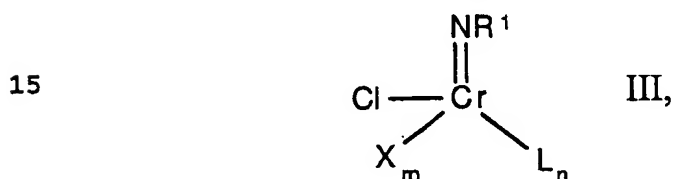
6

- 5 R^3, R^5, R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

mit Chlor umgesetzt.

10

Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III gefunden,



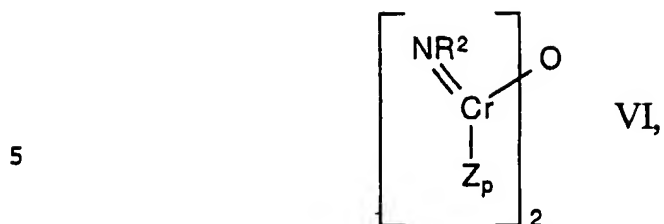
- 20 R^2 $R^3\text{C}=\text{NR}^4$, $R^3\text{C}=\text{O}$, $R^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$, $R^3\text{C}=\text{S}$, $(R^3)_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$, SO_2R^3 , $R^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 25 R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 30 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

- 40 Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI gefunden

45

7



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10
- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- Z unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod,
- 15 NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 20
- p 1 für dianionische Z , 2 für monoanionische Z ,
- 25

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R^2 -NSO umsetzt.

- 30 Des weiteren wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems durchführt.

- 35 Das Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe kann verschiedenste Dioxochromverbindungen als Ausgangsstoffe einsetzen. Wichtig ist das Vorhandensein der beiden Oxogruppen. Weitere Liganden in der Chromausgangsverbindung können unter anderem die für X und Z angeführten, mono- und dianionischen Liganden sein. Monoanionische Liganden sind z.B. Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, Amide, z.B. Dimethylamid, Diethylamid und Pyrrolidin, Alkoholat, z.B. Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Butanolat, Phenolat und Biphenolat, Carboxylat, z.B. Acetat und Trifluor-
- 40 acetat, β -Diketonat, z.B. Acetylacetonat, Dibenzoylmethanat, 1,1,1-Trifluoropentandionat und 1,1,1,5,5,5,-Hexafluoropentandionat, Sulfonat, z.B. Toluolsulfonat und Trifluormethansulfonat,

- C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₂₀-Alkylsilyle, wie z.B. Methylen-trimethylsilyl, Bistrimethylsilylmethyl, C₆-C₂₀-Aryl, wie z.B. Mesityl oder schwach, bzw. nicht koordinierende Anionen. Dianionische Liganden sind z.B. Sulfat und chelatisierende Dicarboxylate, wie z.B. Oxalat, Fumarat, Malonat oder Succinat und Dialkoholate wie z.B. Glykolat. Es können ein oder mehrere mono-, bzw. dianionische Liganden an die Dioxochromverbindung gebunden sein (siehe auch Compr. Coord. Chem. Vol. 3, G. Wilkinson, Pergamon Press 1987, First Edition, Kap. 35.6.1.3. S. 935 u. Kap. 35.7.1.-35.7.2. S. 938-941). Zusätzlich können an die Chrom-Edukte auch ein oder mehrere neutrale Donoren L koordiniert sein. Die Donormoleküle besitzen in der Regel ein Heteroatom der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems. Bevorzugt sind Amine, z.B. Trimethylamin, Dimethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin, Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, Dimethoxyethan oder Dimethyldiethylenglykol, Thioether, z.B. Dimethylsulfid, Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester oder Ameisensäureethylester, Ketone, z.B. Aceton, Benzophenon oder Acrolein, Schiffsche Basen, α -Diimine, Phosphine, wie z.B. Trimethylphosphin, Triethylphosphin oder Triphenylphosphin, Phosphite, wie z.B. Trimethylphosphit oder Triethylphosphit, Phosphinoxide, Phosphorsäureester oder -amide, wie z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N-Oxide. Die eingesetzten Chromverbindungen können in den verschiedensten Oxidationsstufen vorliegen, bevorzugt von +4 bis +6 und ganz besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +6. Bevorzugte Dioxochromverbindungen sind Dioxochromdihalogenide und ganz besonders bevorzugt ist Dioxochromdichlorid.
- Die eingesetzten N-Sulfinylverbindungen sind für R¹-N=S=O z.B. N-Sulfinylamine und für R²-N=S=O z.B. N-Sulfinylcarbamidine, N-Sulfinylcarbamide, N-Sulfinylcarbamate, N-Sulfinylcarboxylamide, N-Sulfinylthiocarboxylamide, N-Sulfinylphosphonamide oder N-Sulfinylsulfonamide. Die N-Sulfinylverbindungen werden meist problemlos und in der Regel mit hoher Ausbeute aus NH₂-Gruppen enthaltenden Verbindungen und Sulfinylierungsmitteln wie Thionylchlorid, Schwefeldioxid oder mit Hilfe anderer N-Sulfinylverbindungen dargestellt (Z. Chem. 22, (1982), 237-245).
- Die Reste R³ und R⁴ sind C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch

- oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest
- 5 durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1-
- 10 oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R³ bis R⁴ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder auch inerte Substituenten wie Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom tragen. Bevorzugt Reste R³ und R⁴ sind Wasserstoff
- 15 (falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist), Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder
- 20 Dichloro, bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugte Reste R³ und R⁴ sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl,
- 25 Benzyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl und Pentafluorophenyl.
- 30
- Der Rest R¹ kann einerseits ein C-organischer Rest, wie oben für R³ und R⁴ beschrieben oder ein Si-organischer Rest sein. Bei den Si-organische Substituenten SiR³₃ können gegebenenfalls auch zwei R³ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein und die drei
- 35 Reste R³ sind unabhängig voneinander auswählbar, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Tri-
- 40 methylsilyl-Gruppen. Bevorzugter Rest R¹ ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder Dichloro,
- 45 bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugter Rest R¹ ist Benzyl,

10

Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, Pentafluorophenyl, 5 Naphthyl und Anthranyl.

R^2 kann eine Imino-, Isocyanid-, Formyl-, Oxo-, Thioxo, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Carbamoyl-, Phosphinoyl-, Dialkoxy-, bzw. -aryloxyphosphoryl, Sulfonyl-, Dialkyl, bzw. -arylamino- 10 oder Dialkyl-, bzw. -arylboryl- Gruppe sein. Bevorzugte Gruppen sind Sulfonyl und Oxo, insbesondere Arylsulfonyle, wie z.B. Toluolsulfonyl, Benzolsulfonyl, p-Trifluormethylbenzolsulfonyl oder 2,6-Diisopropylbenzolsulfonyl und Aryloxo, wie z.B. Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 2,6-Diisopropylbenzoyl und 15 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Imidochromverbindungen sind im folgenden sowohl Mono- als auch Bisimidochromverbindungen.

20 Die Reaktion zur Darstellung der Imidochromverbindung (A) wird in der Regel unter Inertgasatmosphäre, mit z.B. Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Reaktionsschritt a) kann bei Temperaturen zwischen 0 bis 150°C, bevorzugt zwischen 10 und 100°C durchgeführt werden. Als Lösungsmittel finden vor allem 25 aprotische Solventien Verwendung, wie Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether, Alkane, z.B. Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Cyclohexan oder Dekalin, Aromaten, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 30 Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlorethan. Auch Lösungsmittelgemische können verwendet werden. Bevorzugt werden Alkane und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet und ganz besonders bevorzugt n-Oktan und/oder Tetrachlorkohlenstoff.

35 Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) kann dabei entweder mit oder ohne Zwischenreinigung oder Isolierung dem zweiten Reaktionsschritt unterworfen werden. Die beiden Reaktionsschritte können auch gleichzeitig in einer Stufe durchgeführt werden. Bevorzugt 40 wird der Imidochromkomplex mit R^1 aus Reaktionsschritt a) vor Schritt b) isoliert. Für Imidochromkomplexe mit R^2 ist Schritt b) optional. Der R^2 -Imidochromkomplex kann also auch direkt, ohne mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert zu werden mit dem Aktivator vermischt und in der Polymerisation eingesetzt werden. 45 Die Reaktionsprodukte aus a) mit R^2 können aber auch mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert werden und dann erst mit der Ak-

11

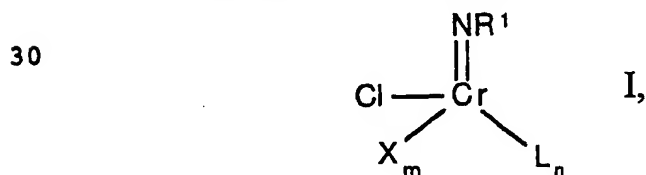
tivatorverbindung vermischt werden. Bevorzugt wird für R² Schritt a) und b) gleichzeitig, als Eintopf-Reaktion ausgeführt.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 5 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und 10 besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Reaktionsschritt b) kann in Analogie zu der Vorschrift von G. Wilkinson et al. J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061 durchgeführt werden, unter Verwendung des Reaktionsproduktes nach 15 a) an Stelle von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid. Für R² ist als Chlorübertragungsreagenz zusätzlich auch Sulfurylchlorid verwendbar. Das Sulfurylchlorid kann im Überschuß zur gebildeten Verbindung aus Schritt a) eingesetzt werden. Das Verhältnis Sulfurylchlorid zu eingesetzter Dioxochromverbindung kann zwischen 1:1 und 100:1 liegen, bevorzugt liegt es zwischen 1:1 und 20 10:1 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 3:1. Die Reaktion wird bevorzugt in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Reaktionstemperatur kann dabei zwischen 0°C und 100°C betragen, bevorzugt liegt sie zwischen 10°C und 60°C und ganz besonders bevorzugt 25 zwischen 20°C und 60°C.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme, in welchen Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



35 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder 40 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 45 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser

12

an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,

- L neutraler Donor,
5 n 0 bis 3,
m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X.

R^1 und dessen bevorzugte Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben. Die Beschreibung der Reste R^3 , R^5 und R^6 ist
10 gleich wie für R^3 und R^4 weiter oben näher ausgeführt.

Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Chromkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbesondere
15 besondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt
20 werden.

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^5 und R^6 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt
25 werden. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^5 und R^6 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach
30 zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht. Auch die dianionischen Liganden, wie sie weiter oben näher beschrieben
35 sind, können eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt ist X Chlor und m gleich 2. Die Benennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und
40 dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.

Auch der Donor L wurde weiter oben schon beschrieben, wobei n der
45 Anzahl an neutralen Donormolekülen entspricht.

Die Imidochromverbindung I kann monomer oder dimer, aber auch polymer sein. Ist sie dimer oder polymer, so können ein oder mehrere Liganden am Chrom - dies können X, L oder auch die Imido-Gruppe sein - zwei Chromzentren verbrücken.

5

Bevorzugte Imidochromkomplexe der Formel I bzw. III sind:

Methylimidochromtrichlorid, Ethylimidochromtrichlorid, n-Propylimidochromtrichlorid, iso-Propylimidochromtrichlorid, n-Butylimidochromtrichlorid, iso-Butylimidochromtrichlorid, tert.-Butylimidochromtrichlorid, n-Pentylimidochromtrichlorid, n-Hexylimidochromtrichlorid, n-Heptylimidochromtrichlorid, n-Octylimidochromtrichlorid, Allylimidochromtrichlorid, Benzylimidochromtrichlorid, Phenylimidochromtrichlorid, Naphthylimidochromtrichlorid, Biphenylimidochromtrichlorid, Anthranylimidochromtrichlorid, 2-Chlorphenylimidochromtrichlorid, 2-Methylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorphenylimidochromtrichlorid, Pentafluorophenylimidochromtrichlorid, Trifluormethylsulfonylimidochromtrichlorid, Toluolsulfonylimidochromtrichlorid, Phenylsulfonylimidochromtrichlorid, p-Trifluormethylphenylsulfonylimidochromtrichlorid oder 2,6-Diisopropylphenylsulfonylimidochromtrichlorid. Formylimidochromtrichlorid, Acylimidochromtrichlorid, Benzoylimidochromtrichlorid, Naphthoylimidochromtrichlorid, Anthranoylimidochromtrichlorid, 2-Chlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2-Methylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorbenzoylimidochromtrichlorid oder Pentafluorobenzoylimidochromtrichlorid.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten des weiteren einen Aktivator, die Komponente (B), die mit dem Chromkomplex in Kontakt gebracht wird. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp (oder Aluminoxan) in Betracht, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser oder wasserhaltigen Substanzen zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt (z.B. US 4,404,344) Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es

wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^7AlO)_s$ und die linearen Aluminoxane durch die Formel $R^7(R^7AlO)_sAlR^7_2$ zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Aluminoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 2 bis 30 und R^7 ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

10

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B-0468537 und aus

15 EP-B-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane, Boroxine oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt
20 werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen.

Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften sind einsetzbar, wie z.B. Silberborate, insbesondere Silbertetra-
25 kispentafluorophenylborat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferroceniumtetrakis-pentafluorophenylborat oder Ferroceniumtetra-phenylborat.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Alumi-
30 niumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von
35 Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden (siehe z.B. WO-A-95/10546).

Als Aktivatorverbindungen können des weiteren auch Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden wie
40 z.B. Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Phenylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methyllithium, Ethyllithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink.

45

15

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme in denen die Aktivatorverbindung (B) aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran.

- 10 Manchmal ist es wünschenswert, eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit den erfindungsgemäßen Chromkomplexen möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Chromkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000. Das Molverhältnis von Chromkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20, und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:10, zu Methylaluminoxan bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge auch von der Reinheit der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen.

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung kann in den verschiedensten aprotischen Lösungsmitteln erfolgen, bevorzugt werden Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan oder Oktan oder Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol, besonders bevorzugt sind Pentan, Hexan, Heptan und Toluol. Auch Lösungsmittelgemische insbesondere von Alkanen mit Aromaten sind günstig, um sich den Löslichkeiten des Katalysatorsystems anpassen zu können.

40

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung erfolgt bei Temperaturen zwischen -50°C und 150°C, bevorzugt zwischen 10°C und 50°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C.

- 45 Zur Polymerisation können einer oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig verwendet werden. Dadurch können z.B. bimodale Produkte erhalten werden. Ein breiteres Pro-

duktspektrum kann auch durch Verwendung der erfindungsgemäßen Imidochromverbindungen in Kombination mit einem anderen polymerisationsaktiven Katalysator (C) erreicht werden. Dabei wird mindestens eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) verwendet. Als Katalysatoren (C) werden hierbei bevorzugt klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet. So können durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Hierbei sind je nach Katalysatorenauswahl ein oder mehrere Aktivatoren vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren (C) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem oder seinen Komponenten kontaktiert werden. Auch eine Voraktivierung des Katalysators (C) mit einer Aktivatorverbindung (B) ist möglich.

Die Beschreibung und die bevorzugten Ausführungsformen von R¹ bis R⁶, als auch für X in den Imidochromverbindungen II und III, als auch in den Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe I, III, IV und VI, ersteres unter Verwendung der Imidochromverbindung V, sind gleich wie weiter oben ausgeführt. Auch die Reaktionsbedingungen sind größtenteils schon weiter oben beschrieben.

Z und dessen bevorzugte Ausführungsformen sind gleich wie für X weiter oben beschrieben und zusätzlich auch Alkyle oder Aryle, besonders bevorzugt Methylentrimethylsilyl, Benzyl oder Mesityl.

Die Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe III und V werden prinzipiell unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die Reaktionsparameter deswegen im folgenden gemeinsam beschrieben.

Essentieller Reaktionsschritt ist das Kontaktieren der N-Sulfinylverbindung mit der entsprechenden Dioxochromverbindung. Die Dioxochromverbindungen wurden ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Bevorzugte Dioxochromverbindung ist hier auch Dioxochromdichlorid. Auch die N-Sulfinylverbindungen sind schon weiter oben beschrieben. Die bevorzugten Ausführungsformen ergeben sich aus den bevorzugten Ausführungsformen der Reste R¹, bzw. R² der Imido-Gruppe des entstehenden Chromkomplexes (siehe oben). Der Reaktionsschritt ist bereits für den Reaktionsschritt a) näher

beschrieben. Danach kann ein üblicher Reinigungsschritt z.B. durch Umkristallisation oder Filtration erfolgen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen
- 5 läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und unter Drücken von 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die
- 10 erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den
- 15 Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 300°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0°C und 180°C liegen. Insbesondere werden
- 25 in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in
- 30 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, als auch die Lösungspolymerisation besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.
- 40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen auch

18

interne Olefine und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclobuten, Cyclopenten oder Norbornen und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C₃- bis C₈- α -Olefinen einsetzt.

Der Chromkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Alumosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auf einem Träger immobilisiert sein. Die Komponenten des Katalysatorsystems können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trä-

gers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit einer oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Chromkomplex (A) in mmol pro Gramm Trägermaterial
5 kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Chromkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Chromkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt
10 werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymerisate von
15 Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 4000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

20 Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

25 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen moderate Produktivitäten.

Die Vergleichsbeispiele zu den in EP-A-641 804 beschriebenen Bisimidochromverbindungen zeigen, daß die erfindungsgemäße Monoimido-
30 doverbindung (C_6F_5N)CrCl₃ höhere Aktivitäten ergab. Bei der Norbornenpolymerisation ergaben die Monoimidoverbindungen im Vergleich zu den Bisimidoverbindungen keine Metatheseprodukte.

35 Das neue Verfahren zur Darstellung von Bisimidochromverbindungen ist eine Ein-Topf-Synthese. Damit können bis zu zwei Synthesestufen bei der Darstellung von Bis(arylimido)chromkomplexen eingespart werden.

40 N-Sulfinylamine wurden von S. Chenini und M. Pizzotti (Inorg. Chim. Acta 42, (1980), 65) zur Synthese von Molybdänimidoverbindungen verwendet. Es wurde vermutet, daß das freierwerdende SO₂ bei Verwendung der reduktionslabilen Chrom(VI)dioxoverbindungen die Chromspezies reduzieren würde. Überraschenderweise wird dies
45 doch nicht beobachtet.

20

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Toluol wurde über eine 5 Molekularsiebsäule oder Kalium/Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Triethylaluminium (2 M in Heptan) und MAO (Methylaluminoxan 30% in Toluol) wurden von den Firmen Witco GmbH und Albemarle bezogen.

10 Analytik

Elementaranalysen wurden an einem Heraeus CHN-Rapid bestimmt.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510M als Nujolverreibung 15 zwischen KBr-Platten aufgenommen.

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

20

EI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH7 aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktsbestimmungsgerät b-540 der Firma Buechi bestimmt.

25

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 200, bzw. Bruker AMX 300 aufgenommen.

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

30

Kat.Bsp.	Katalysator entsprechend Beispiel
Ausbeute	Ausbeute Polymer
gP	Gramm Polymer
Tg	Glastemperatur
35 Tm	Schmelztemperatur
h	Staudingerindex (Viskosität)
tBu	tert. Butyl
Ts	para-Toluolsulfon
Bz	Benzoyl
40 Tf	Trifluoromethansulfon

Beispiel 1

Darstellung von Bis((2,6-diisopropylphenyl)imido)chromdichlorid
45 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 (455 mg, 2.94 mmol CrO_2Cl_2) wurde mit 30 ml Octan verdünnt und langsam mit 4.45 g (6.47 mmol) (2,6-Diisopropylphenyl)sulfinylamin versetzt.

21

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene braunvioletter Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.22 g (88 %) Bis(diisopropylphenylimido)chromdichlorid.

- 1H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.08 (d, 24H, $3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.86 (sept, 4H, $3J_{HH}$ = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 6.72 (s, 6H, Ph-H) ppm.
- 10 13C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 23.5 (CH(CH₃)₂), 30.0 (CH(CH₃)₂), 123.7 (Ph-C_(meta)), 132.3 (Ph-C_(para)), 148.9 (Ph-C_(ortho)) ppm.
- IR (Nujol): \sim = 2855 s, 1642 w, 1582 m, 1296 m, 1262 m, 1221 w, 1142 w, 1080 m(br), 1022 m(br), 912 w, 799 m, 754 w, 721 w, 563 m cm⁻¹.
- 15 EI-MS: m/z = 175 (DipN⁺, 57 %), 160 (Dip-H, 71 %), 119 (C₉H₁₂⁺, 25 %), 36 (Cl, 100 %).
- Dip = 2,6-Diisopropylphenyl
Ph = Phenyl

20 Beispiel 2

Darstellung von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (566 mg, 3.67 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und mit 963 mg
25 (8.08 mmol) Tert.butylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene violette Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im
30 Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (79 %) Bis(ter.butylimido)chromdichlorid.

1H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.60 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.
13C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 30.2 (C(CH₃)₃) ppm.

35

Beispiel 3

Darstellung von Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (605 mg, 3.92 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und langsam mit
40 1.66 g (8,63 mmol) Mesitylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene rot-
45 braune Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen

22

und im Hochvakuum getrocknet. Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid wurde in 91% Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.84 (s, 6H, Mes-CH₃(para)), 2.25 (s, 5 12H, Mes-CH₃(ortho)), 6.23 (s, 4H, Mes-H(meta)) ppm.

Beispiel 4

Darstellung von Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid

- 10 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (3.30 g; 21.4 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 80 ml Tetrachlormethan verdünnt und bei Raumtemperatur mit 10.79 g (47.08 mmol) Pentafluorphenylsulfonamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.
- 15 Beim Abkühlen wurde ein leichter Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 95% Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid.

20

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188 MHz): δ = -144.2 (d, 4F, 3J_{FF} = 15.3 Hz, Arf-F(ortho)), -148.3 (t, 2F, 3J_{FF} = 20.4 Hz, Arf-F(para)), -155.9 (t, 4F, 3J_{FF} = 20.3 Hz, Arf-F(meta)) ppm.

IR (Nujol): \sim = 1632 s, 1507 s, 1263 m, 1150 m, 1121 m, 1063 s,

25 997 s, 864 w, 802 w, 721 w, 642 m, 561 m, 440 w cm⁻¹.

Arf = Pentafluorphenyl

Beispiel 5

- 30 Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfonylamid

Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten des Sulfonylamids in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch

- 35 so lange am Rückfluß erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der entstandene braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 90 %.

Für die Verbindung wurde im EPR-Spektrum nur ein scharfes Signal
40 beobachtet.

Mittelwerte für die Elementaranalyse:

C - 25.31 H - 2.37 N - 3.28 Cl - 22.89 S - 12.15 Cr - 13.16

Beispiel 6

Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Gegenwart von Chlor

- 5 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Durch die Reaktionslösung wurde 10 Minuten ein Chlorgasstrom geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch so lange am Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Auch während der Reaktion wurde ein schwacher Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Der entstandene gelbbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 90%.
- 15 Alternativ kann auch in die obige Lösung anstatt Chlorgas 5ml Sulfurylchlorid zugegeben werden. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde analog aufgearbeitet.
- 20 Im ^1H -NMR-Spektrum sind sehr breite, schwache Signale zu erkennen, die auf eine paramagnetische Verbindung hinweisen.

Beispiele 7 bis 9

- 25 Umsetzung der Bis(imido)chromdichloride mit Chlor (analog zu G. Wilkinson et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 2051-2061) Diese Versuche wurden für Komplexe mit folgenden Resten am Imidoliganden durchgeführt: tert. Butyl (7), 2,6-Diisopropylphenyl (8) und Pentafluorophenyl (9)
- 30 5 g der Bis(imido)chromdichloride wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde für 10 Minuten ein Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur, danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- 35 Diese Reaktionen verliefen nahezu quantitativ.
Elementaranalysen:
- (8) ber.: C 43.20, H 5.14, N 4.20
40 gef.: C 41.60, H 5.24, N 5.46
- (9) ber.: C 21.23, N 4.13
gef.: C 21.27, N 4.25

Beispiel 10

Ethenpolymerisation

- Es wurden 0.20 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 61 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 670 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 40 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationssmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. 2.3 g Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 136°C und $\eta = 19$ wurden erhalten.

Beispiel 11

20 Norbornen Ethen Copolymerisation

- Zunächst wurden 0.200 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 50 ml Toluol suspendiert. Diese Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt. Zu dieser Lösung wurden nun 40 ml einer Norbornen-Toluol-Lösung (318.60 mmol Norbornen) gegeben. Die dabei erhaltene Reaktionsmischung wurde zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 Minuten mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 1.34 g MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Es konnten 28g Polymer mit T_g 128°C erhalten werden.

35 Beispiel 12

Hexenpolymerisation

- Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 10 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden nun 2.64 ml 1-Hexen (21.24 mmol) gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Polymerisation durch Zugabe von 300 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde die Polymerisation durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Dabei ergab sich ein ölig, klebriger Niederschlag, der nicht filtriert werden konnte. Daher wurde das Methanol wieder abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 50 ml Cyclohexan

25

aufgenommen. Diese Lösung wurde nun mit 10 ml Wasser unterschichtet, um das erhaltene Polymer chromfrei zu waschen. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Von der organischen Phase wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene 5 Polymerrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3% Polyhexen.

Beispiele 13 bis 16

10 Norbornenpolymerisation

A) Aktivierung des Katalysators mit einer kommerziellen MAO-Toluol-Lösung:

15 Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 mit 2 g Norbornen in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Reaktion durch Zugabe von 3 ml 1.53 M Methylaluminioxanlösung (in Toluol) gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmi- 20 schung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

25 B) Aktivierung des Katalysators mit festem MAO, das wieder in Toluol aufgenommen wurde.

Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 mit 2 g Norbornen, gelöst in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nun auf 25°C temperiert und 30 die Reaktion durch Zugabe von 300 mg MAO, gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Reaktionsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol 35 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiele 17 und 18

40

Norbornenpolymerisation

Die Versuche wurden wie zuvor für die Norbornenpolymerisation B) beschrieben durchgeführt. In Beispiel 17 wurde die Chromver- 45 bindung aus Beispiel 4, in Beispiel 18 die Chromverbindung aus Beispiel 2 verwendet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1 : Ergebnisse der Norbornenpolymerisation

5	Bsp.	Metathese ^{a)}	Ausbeute
	13 (A)	nein	82 %
10	14 (B)	nein	95 %
	15 (A)	nein	5 %
	16 (B)	nein	53 %
	17 (B)	ja	89 %
	18 (B)	ja	5 %

a) Metathese, bezieht sich auf Produkt erhalten durch Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP) (ermittelt durch NMR-Messungen und Tg-Werte).

15 Beispiele 19 bis 24

Ethenpolymerisation

Es wurden 0.05 mmol der in Tabelle 2 angegebenen Chromverbindung in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 60°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 12.5 mmol MAO (Cr:Al=1:250), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C unter konstantem Ethylen-
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995
 1000
 1005
 1010
 1015
 1020
 1025
 1030
 1035
 1040
 1045
 1050
 1055
 1060
 1065
 1070
 1075
 1080
 1085
 1090
 1095
 1100
 1105
 1110
 1115
 1120
 1125
 1130
 1135
 1140
 1145
 1150
 1155
 1160
 1165
 1170
 1175
 1180
 1185
 1190
 1195
 1200
 1205
 1210
 1215
 1220
 1225
 1230
 1235
 1240
 1245
 1250
 1255
 1260
 1265
 1270
 1275
 1280
 1285
 1290
 1295
 1300
 1305
 1310
 1315
 1320
 1325
 1330
 1335
 1340
 1345
 1350
 1355
 1360
 1365
 1370
 1375
 1380
 1385
 1390
 1395
 1400
 1405
 1410
 1415
 1420
 1425
 1430
 1435
 1440
 1445
 1450
 1455
 1460
 1465
 1470
 1475
 1480
 1485
 1490
 1495
 1500
 1505
 1510
 1515
 1520
 1525
 1530
 1535
 1540
 1545
 1550
 1555
 1560
 1565
 1570
 1575
 1580
 1585
 1590
 1595
 1600
 1605
 1610
 1615
 1620
 1625
 1630
 1635
 1640
 1645
 1650
 1655
 1660
 1665
 1670
 1675
 1680
 1685
 1690
 1695
 1700
 1705
 1710
 1715
 1720
 1725
 1730
 1735
 1740
 1745
 1750
 1755
 1760
 1765
 1770
 1775
 1780
 1785
 1790
 1795
 1800
 1805
 1810
 1815
 1820
 1825
 1830
 1835
 1840
 1845
 1850
 1855
 1860
 1865
 1870
 1875
 1880
 1885
 1890
 1895
 1900
 1905
 1910
 1915
 1920
 1925
 1930
 1935
 1940
 1945
 1950
 1955
 1960
 1965
 1970
 1975
 1980
 1985
 1990
 1995
 2000
 2005
 2010
 2015
 2020
 2025
 2030
 2035
 2040
 2045
 2050
 2055
 2060
 2065
 2070
 2075
 2080
 2085
 2090
 2095
 2100
 2105
 2110
 2115
 2120
 2125
 2130
 2135
 2140
 2145
 2150
 2155
 2160
 2165
 2170
 2175
 2180
 2185
 2190
 2195
 2200
 2205
 2210
 2215
 2220
 2225
 2230
 2235
 2240
 2245
 2250
 2255
 2260
 2265
 2270
 2275
 2280
 2285
 2290
 2295
 2300
 2305
 2310
 2315
 2320
 2325
 2330
 2335
 2340
 2345
 2350
 2355
 2360
 2365
 2370
 2375
 2380
 2385
 2390
 2395
 2400
 2405
 2410
 2415
 2420
 2425
 2430
 2435
 2440
 2445
 2450
 2455
 2460
 2465
 2470
 2475
 2480
 2485
 2490
 2495
 2500
 2505
 2510
 2515
 2520
 2525
 2530
 2535
 2540
 2545
 2550
 2555
 2560
 2565
 2570
 2575
 2580
 2585
 2590
 2595
 2600
 2605
 2610
 2615
 2620
 2625
 2630
 2635
 2640
 2645
 2650
 2655
 2660
 2665
 2670
 2675
 2680
 2685
 2690
 2695
 2700
 2705
 2710
 2715
 2720
 2725
 2730
 2735
 2740
 2745
 2750
 2755
 2760
 2765
 2770
 2775
 2780
 2785
 2790
 2795
 2800
 2805
 2810
 2815
 2820
 2825
 2830
 2835
 2840
 2845
 2850
 2855
 2860
 2865
 2870
 2875
 2880
 2885
 2890
 2895
 2900
 2905
 2910
 2915
 2920
 2925
 2930
 2935
 2940
 2945
 2950
 2955
 2960
 2965
 2970
 2975
 2980
 2985
 2990
 2995
 3000
 3005
 3010
 3015
 3020
 3025
 3030
 3035
 3040
 3045
 3050
 3055
 3060
 3065
 3070
 3075
 3080
 3085
 3090
 3095
 3100
 3105
 3110
 3115
 3120
 3125
 3130
 3135
 3140
 3145
 3150
 3155
 3160
 3165
 3170
 3175
 3180
 3185
 3190
 3195
 3200
 3205
 3210
 3215
 3220
 3225
 3230
 3235
 3240
 3245
 3250
 3255
 3260
 3265
 3270
 3275
 3280
 3285
 3290
 3295
 3300
 3305
 3310
 3315
 3320
 3325
 3330
 3335
 3340
 3345
 3350
 3355
 3360
 3365
 3370
 3375
 3380
 3385
 3390
 3395
 3400
 3405
 3410
 3415
 3420
 3425
 3430
 3435
 3440
 3445
 3450
 3455
 3460
 3465
 3470
 3475
 3480
 3485
 3490
 3495
 3500
 3505
 3510
 3515
 3520
 3525
 3530
 3535
 3540
 3545
 3550
 3555
 3560
 3565
 3570
 3575
 3580
 3585
 3590
 3595
 3600
 3605
 3610
 3615
 3620
 3625
 3630
 3635
 3640
 3645
 3650
 3655
 3660
 3665
 3670
 3675
 3680
 3685
 3690
 3695
 3700
 3705
 3710
 3715
 3720
 3725
 3730
 3735
 3740
 3745
 3750
 3755
 3760
 3765
 3770
 3775
 3780
 3785
 3790
 3795
 3800
 3805
 3810
 3815
 3820
 3825
 3830
 3835
 3840
 3845
 3850
 3855
 3860
 3865
 3870
 3875
 3880
 3885
 3890
 3895
 3900
 3905
 3910
 3915
 3920
 3925
 3930
 3935
 3940
 3945
 3950
 3955
 3960
 3965
 3970
 3975
 3980
 3985
 3990
 3995
 4000
 4005
 4010
 4015
 4020
 4025
 4030
 4035
 4040
 4045
 4050
 4055
 4060
 4065
 4070
 4075
 4080
 4085
 4090
 4095
 4100
 4105
 4110
 4115
 4120
 4125
 4130
 4135
 4140
 4145
 4150
 4155
 4160
 4165
 4170
 4175
 4180
 4185
 4190
 4195
 4200
 4205
 4210
 4215
 4220
 4225
 4230
 4235
 4240
 4245
 4250
 4255
 4260
 4265
 4270
 4275
 4280
 4285
 4290
 4295
 4300
 4305
 4310
 4315
 4320
 4325
 4330
 4335
 4340
 4345
 4350
 4355
 4360
 4365
 4370
 4375
 4380
 4385
 4390
 4395
 4400
 4405
 4410
 4415
 4420
 4425
 4430
 4435
 4440
 4445
 4450
 4455
 4460
 4465
 4470
 4475
 4480
 4485
 4490
 4495
 4500
 4505
 4510
 4515
 4520
 4525
 4530
 4535
 4540
 4545
 4550
 4555
 4560
 4565
 4570
 4575
 4580
 4585
 4590
 4595
 4600
 4605
 4610
 4615
 4620
 4625
 4630
 4635
 4640
 4645
 4650
 4655
 4660
 4665
 4670
 4675
 4680
 4685
 4690
 4695
 4700
 4705
 4710
 4715
 4720
 4725
 4730
 4735
 4740
 4745
 4750
 4755
 4760
 4765
 4770
 4775
 4780
 4785
 4790
 4795
 4800
 4805
 4810
 4815
 4820
 4825
 4830
 4835
 4840
 4845
 4850
 4855
 4860
 4865
 4870
 4875
 4880
 4885
 4890
 4895
 4900
 4905
 4910
 4915
 4920
 4925
 4930
 4935
 4940
 4945
 4950
 4955
 4960
 4965
 4970
 4975
 4980
 4985
 4990
 4995
 5000
 5005
 5010
 5015
 5020
 5025
 5030
 5035
 5040
 5045
 5050
 5055
 5060
 5065
 5070
 5075
 5080
 5085
 5090
 5095
 5100
 5105
 5110
 5115
 5120
 5125
 5130
 5135
 5140
 5145
 5150
 5155
 5160
 5165
 5170
 5175
 5180
 5185
 5190
 5195
 5200
 5205
 5210
 5215
 5220
 5225
 5230
 5235
 5240
 5245
 5250
 5255
 5260
 5265
 5270
 5275
 5280
 5285
 5290
 5295
 5300
 5305
 5310
 5315
 5320
 5325
 5330
 5335
 5340
 5345
 5350
 5355
 5360
 5365
 5370
 5375
 5380
 5385
 5390
 5395
 5400
 5405
 5410
 5415
 5420
 5425
 5430
 5435
 5440
 5445
 5450
 5455
 5460
 5465
 5470
 5475
 5480
 5485
 5490
 5495
 5500
 5505
 5510
 5515
 5520
 5525
 5530
 5535
 5540
 5545
 5550
 5555
 5560
 5565
 5570
 5575
 5580
 5585
 5590
 5595
 5600
 5605
 5610
 5615
 5620
 5625
 5630
 5635
 5640
 5645
 5650
 5655
 5660
 5665
 5670
 5675
 5680
 5685
 5690
 5695
 5700
 5705
 5710
 5715
 5720
 5725
 5730
 5735
 5740
 5745
 5750
 5755
 5760
 5765
 5770
 5775
 5780
 5785
 5790
 5795
 5800
 5805
 5810
 5815
 5820
 5825
 5830
 5835
 5840
 5845
 5850
 5855
 5860
 5865
 5870
 5875
 5880
 5885
 5890
 5895
 5900
 5905
 5910
 5915
 5920
 5925
 5930
 5935
 5940
 5945
 5950
 5955
 5960
 5965
 5970
 5975
 5980
 5985
 5990
 5995
 6000
 6005
 6010
 6015
 6020
 6025
 6030
 6035
 6040
 6045
 6050
 6055
 6060
 6065
 6070
 6075
 6080
 6085
 6090
 6095
 6100
 6105
 6110
 6115
 6120
 6125
 6130
 6135
 6140
 6145
 6150
 6155
 6160
 6165
 6170
 6175
 6180
 6185
 6190
 6195
 6200
 6205
 6210
 6215
 6220
 6225
 6230
 6235
 6240
 6245
 6250
 6255
 6260
 6265
 6270
 6275
 6280
 6285
 6290
 6295
 6300
 6305
 6310
 6315
 6320
 6325
 6330
 6335
 6340
 6345
 6350
 6355
 6360
 6365
 6370
 6375
 6380
 6385
 6390
 6395
 6400
 6405
 6410
 6415
 6420
 6425
 6430
 6435
 6440
 6445
 6450
 6455
 6460
 6465
 6470
 6475
 6480
 6485
 6490
 6495
 6500
 6505
 6510
 6515
 6520
 6525
 6530
 6535
 6540
 6545
 6550
 65

Beispiele 25 bis 27

Ethenpolymerisation

In einem 1l-Autoklaven wurden bei 70°C 400 ml Toluol vorgelegt,
5 dann wurde die in Tabelle 3 angegebene Menge Katalysator in 2.5
ml einer 30%igen MAO-Lösung (12 mmol) suspendiert und nach 10 Mi-
nuten in den Reaktor eingebracht. Die Polymerisation wurde durch
Aufpressen von 40 bar Ethylen gestartet. Nach einer Stunde Poly-
merisationszeit bei 40 bar Ethylen und 70°C wurde die Reaktion
10 durch Entspannen abgebrochen und das Polymer wie zuvor beschrie-
ben aufgearbeitet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation

15	Bsp.	Kat. (Bsp.)	Menge [mmol]	Hexen [ml]	Ausbeute [g]	Aktivität [gP/mmol·bar·h]	η [dl/g]
	25	5	0.056	-	12	5.4	6.3
	26	5	0.056	40	7	3.1	5.69
20	27	8	0.06	-	3	1.2	15.1

Beispiel 28

Ethenpolymerisation

25

Die Polymerisation wurde wie für Bsp. 25 bis 27 beschrieben
durchgeführt. Der Chromkomplex aus Beispiel 9 wurde verwendet.
Als Cokatalysator wurden 2 ml Triethylaluminium (4 mmol) einge-
setzt.

30

Es konnten 14.5 g Polyethylen mit einem η -Wert von 7.8 dl/g er-
halten werden. Die Aktivität betrug 3 gP/mmol·bar·h.

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme enthaltend

5

(A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

10

(a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,

20

R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,

25

R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,

30

(b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

35

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

und

40

(C) gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

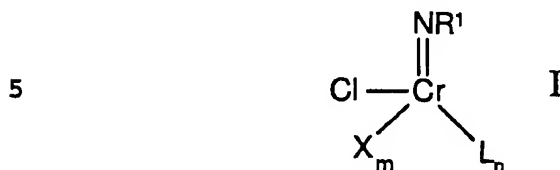
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem die Imidochromverbindung durch Kontaktieren von Dioxochromdichlorid mit der

45

N-Sulfinylverbindung erhältlich ist.

30

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



10 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 15 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 20 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R³, R⁵ und R⁶ auch inerte Substituenten tragen können,
- 25 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

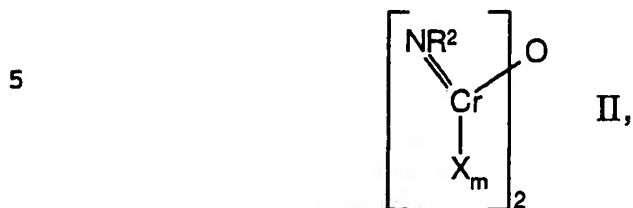
30

4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivatorverbindung (B) aus der Gruppe Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trispentafluorophenylboran ausgewählt ist.
- 35

40

45

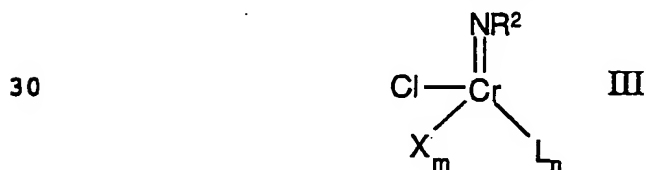
5. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel II



10 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $\text{R}^3\text{C}=\text{NR}^4$, $\text{R}^3\text{C}=\text{O}$, $\text{R}^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$, $\text{R}^3\text{C}=\text{S}$, $(\text{R}^3)_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$, SO_2R^3 , $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketontat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X
- 15
- 20
- 25

6. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III

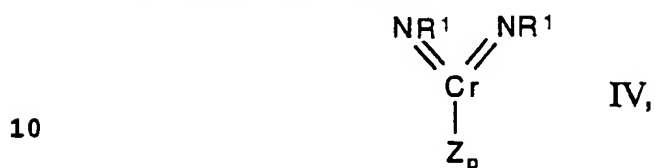


worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $\text{R}^3\text{C}=\text{NR}^4$, $\text{R}^3\text{C}=\text{O}$, $\text{R}^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$, $\text{R}^3\text{C}=\text{S}$, $(\text{R}^3)_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$, SO_2R^3 , $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketontat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 35
- 40
- 45

L neutraler Donor,
 n 0 bis 3,
 m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

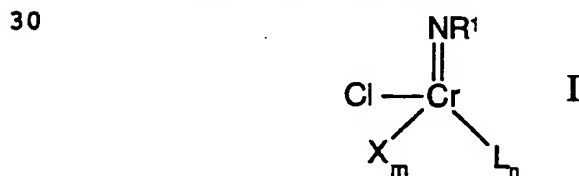
- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel IV,



worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben und:

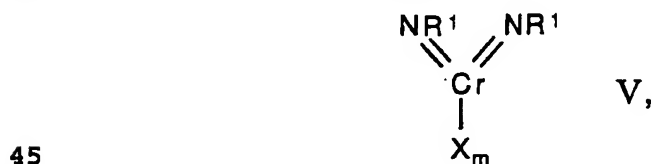
- 15 Z unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃,
 20 SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄, PF₆, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 p 1 für dianionische Z, 2 für monoanionische Z,
 25 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R¹-NSO umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel I



- 35 worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben:

- 40 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der allgemeinen Formel V



worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben,

mit Chlor umgesetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III

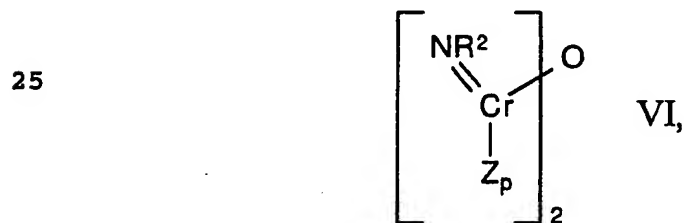


15 worin die Variablen die in Anspruch 6 genannte Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-N=S=O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

20

10. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI



30

worin die Variablen die in Anspruch 6 und 7 genannte Bedeutung haben,

35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-NSO}$ umgesetzt.

11. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines Katalysatorsystems gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.
- 40

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gasphase, Lösung oder Suspension durchführt.
- 45

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert wird.

5

14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Katalysatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf einem Träger immobilisiert ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F11/00 C08F4/69 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 641 804 A (BP CHEMICALS LTD., UK) 8 March 1995 (1995-03-08) cited in the application page 5 -page 12 -----	1,5-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

13/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/07103

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0641804 A	08-03-1995	NONE	